

(EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{1-x}の超伝導特性

(阪大院理) ○西山史桂, 今城周作, 杉本匡隆, 山下智史, 坏広樹, 中澤康浩

The superconducting states of (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{1-x}○Fumiyoshi Nishiyama, Shusaku Imajo, Masataka Sugimoto,
Satoshi Yamashita, Hiroki Akutsu, Yasuhiro Nakazawa

【序論】 従来から、 κ -(BEDT-TTF)₂X の物質群は、化学的または物理的圧力によるバンド幅の変化によって電子構造の変化がもたらされることが知られている。しかしここ数年、これら κ -(BEDT-TTF)₂X の物質群に対して、FET を用いたキャリアドーピングによって Mott 絶縁体を超伝導状態に変化させる、あるいは X 線照射によって結晶に disorder を導入することで Mott 転移近傍の電子構造を変化させる、といった圧力によらないアプローチからの研究も報告されている[1][2]。

本研究では (EDT-TTF)₄ [Hg₃I₈]_{1-x} を取り上げた[3]。非対称ドナーである EDT-TTF は β 型に配列している。また、アニオン鎖 Hg₃I₈ は disorder 構造をもつことがあり、ちょうど向きが逆の関係になっている、占有率の多い鎖(major chain)と、少ない鎖(minor chain)と呼ばれるものが同一箇所を占める(Figure 1)。ただし、試料によっては major subchain と minor subchain の占有率の和は 1 とはならず、 $1-x$ (x は vacant positions) となることもある[4]。

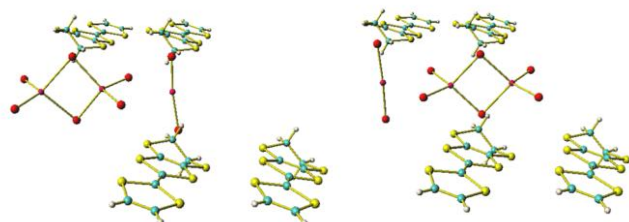


Figure 1 minor subchain major subchain

この系では、アニオン鎖 Hg₃I₈ の disorder 構造の変化が絶縁体から超伝導体までの変化をもたらす。 $x=0$ の結晶にはアニオン鎖が order している結晶と disorder している結晶の 2 つが存在し、前者は絶縁転移するが、後者は超伝導転移する[5]。 $x=0.01 \sim 0.02$ の結晶は常圧では絶縁体、 $x \sim 0.03$ の結晶は常圧で比較的高い超伝導転移($T_c = 8.1$ K)をもつことが報告されており、私たちでも再現している。今回この系に対して種々の物性測定を行った。

【実験】 電解法を用いて(EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{1-x}の結晶作成を行った。 $x = 0.01$ の結晶は 20°C~30°C、 $x = 0.02 \sim 0.03$ の結晶は 4°C~16°C で作成した。H 型セルを使用し、定電流法(0.5 μ A)を用いた。圧力下電気抵抗測定は、カーボンペーストを用いて、四端子法によって行い、圧力媒体にダフニー 7373 を用いた。熱容量測定は緩和法により、絶縁体は 6 ピース、超伝導体は 1 ピースで測定した。X 線構造解析には Rigaku

R-AXIS/FR-E を用いて測定し、yadokari で解析した。なお、本研究で作成した結晶①と結晶②については詳細な報告はないが、結晶③は論文[4]で報告されている結晶とほぼ同じものである(Table 1)。

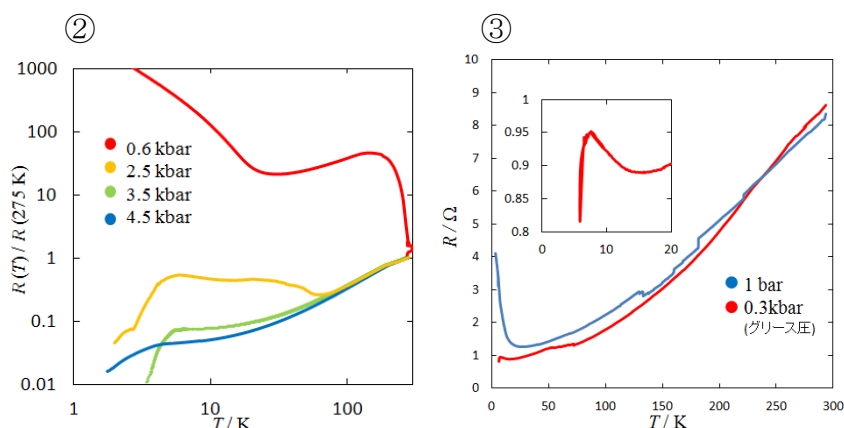


Figure 2 結晶②、③の電気抵抗測定

Table 1 結晶学データ

結晶	①	②	③ [4]
転移温度	$T_c = 4.0$ K	$T_{M-I} \sim 20$ K	$T_c = 7.5$ K / 0.3kbar
a (Å)	12.7375(5)	12.7491(2)	12.7608(8)
b (Å)	14.1248(7)	14.0878(3)	14.0790(8)
c (Å)	18.1296(6)	18.1310(4)	18.1161(11)
α (deg)	106.164(7)	105.846(7)	105.826(2)
β (deg)	92.547(7)	92.631(7)	92.567(2)
γ (deg)	97.348(7)	97.313(7)	97.383(2)
V (Å ³)	3096.1(3)	3096.10(16)	3094.6(3)
Z	2	2	2
$R[I > 2\sigma(I)]$	0.060	0.051	0.046
major position	0.86	0.94	0.945
minor position	0.14	0.05	0.036
total occupancy	1.0	0.99	0.981
vacant positions, x	0	0.01	0.019

【結果】

Figure 2 には $x \sim 0.01$ の結晶②と $x \sim 0.02$ の結晶③の電気抵抗が示されている。結晶②はグリース圧では超伝導転移しないが、結晶③はグリース圧で超伝導転移している。このことから x の値が大きくなるほど超伝導状態を発現するのに必要な圧力は小さくなっていくことがわかる。

Figure 3 には disorder 構造をもった $x \sim 0$ の結晶①と結晶②の 0 T 下、EDT-TTF 二つあたりでの熱容量測定の結果が示されている。結晶①は超伝導体であるため、通常、その熱容量は極低温では 0 に近い値に漸近するはずである。しかし、極低温で緩やかなアップターンをもち 0 に漸近しなかった。結晶②も、結晶①よりは極低温で熱容量が小さくなるものの同じような傾向を示した。当日は磁場下での熱容量測定の結果も発表する予定である。

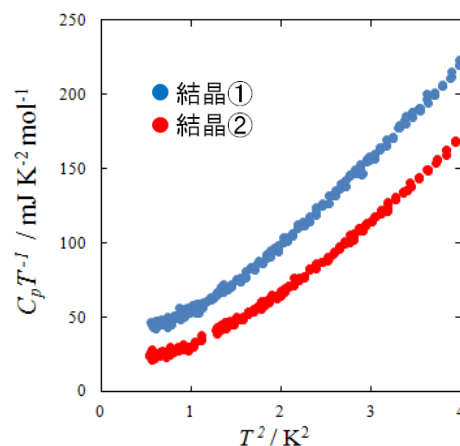


Figure 3 結晶①、②の熱容量測定

本物質は圧力効果によらないで電子構造の変化が起きている可能性がある。キャリアドーピングあるいは disorder が系に与える影響を調べるうえで、本物質の物性研究が有機超伝導体にとってまた違った別のアプローチを与えるかもしれない。

【参考】

- [1] Hiroshi M. Yamamoto *et al.*, *Nat. Commun.* ncomms3379 **2013**.
- [2] K.Sano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 104,217003 **2010**
- [3] Elena I. Zhilyaeva *et al.*, *Synth.Met.* **2004**, 140 (2-3), pp 151-154
- [4] Elena I. Zhilyaeva *et al.*, *Cryst. Growth. Des.* **2007**, 7 (12), pp 2768–2773
- [5] F. Nishiyama *et al.*, 第 9 回分子科学討論会 ポスター発表 2P038 **2015**